

Warszawa, 17 stycznia 2023

Recenzja pracy doktorskiej pani mgr Aleksandry Półrolniczak
pt. „Conformational transformations induced by temperature and pressure in
molecular crystals and coordination polymers”

Podstawa prawna

Niniejsza recenzja została przygotowana w związku z wyznaczeniem mnie na recenzenta przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (UAM) w postępowaniu w sprawie nadania mgr Aleksandrze Półrolniczak stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk chemicznych, co zgodnie z pismem Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu UAM miało miejsce 17 listopada 2023 roku. Recenzję opracowałem na podstawie pracy przesłanej wraz ze wspomnianym pismem. Opinię sporządziłem na podstawie kryteriów ujętych w artykule 187 *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. 2018 poz. 1668), zwanej dalej Ustawą.

Ocena pracy

Przedstawiona praca, napisana w języku angielskim, rozpoczyna się wstępem, w którym opisany jest kontekst prowadzonych badań (rozdział 1). W rozdziale 2 opisane są metody eksperymentalne: synteza oraz pomiary dyfrakcji monokrystalicznej w warunkach wysokiego ciśnienia. W kolejnym rozdziale przedstawione jest podsumowanie najważniejszych wyników pięciu publikacji, których zbiór stanowi główną część rozprawy doktorskiej (w zgodzie z art. 187 ust. 3 Ustawy). Po tym rozdziale następują po sobie kolejne, które zawierają: dyskusję otrzymanych wyników, wnioski oraz odnośniki literaturowe. Tą część pracy kończy streszczenie w języku angielskim i polskim. Obecność streszczenia w języku polskim wypełnia wymóg postawiony w art. 187 ustęp 4 Ustawy.

Dwa pierwsze rozdziały pracy nie tylko stanowią klarowne wprowadzenie do tematyki badawczej pracy ale również są dowodem ogólnej wiedzy teoretycznej p. Aleksandry Pótrolniczak w dyscyplinie nauki chemiczne. Należy podkreślić znaczną liczbę odnośników literaturowych (ponad 100) jak również przejrzyste schematy opisujące najważniejsze pojęcia związane z przedstawionymi badaniami. Brakuje jednak bardziej wnikliwego opisu zjawisk, które odgrywały największą rolę w badanych układach, jak chociażby ujemna ściśliwość liniowa (ang. *negative linear compressibility*), czy ferroelastyczność (ang. *ferroelasticity*). Z kolei w podrozdziale „1.3 Extreme Conditions”, szeroko omawiającym wpływ wysokiego ciśnienia na materię, brak wydawałoby się podstawowej informacji o jaki zakres ciśnień chodzi (MPa, GPa, TPa?). Pomimo tych niedociągnięć uważam, że wspomniana część pracy doktorskiej jest dowodem bardzo dobrej ogólnej wiedzy p. Aleksandry Pótrolniczak w dyscyplinie nauki chemiczne, co wypełnia pierwszą część wymogu zawartego w art. 187 ust. 1 Ustawy („Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach”).

Główną częścią pracy doktorskiej jest cykl pięciu artykułów opublikowanych w czasopismach: *Chemistry – A European Journal* (artykuł w rozprawie oznaczony jako A1), *Chemical Communications* (A2), *Dalton Transactions* (A3), *Materials Advances* (A4), oraz *Inorganic Chemistry* (A5). Wszystkie powyższe pozycje znajdują się w wykazie zawartym w Komunikacie Ministra Nauki z dnia 5 stycznia 2024 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych. Są to również czasopisma o bardzo dobrej (np. *Dalton Transactions*, *Inorganic Chemistry*) lub znakomitej (*Chemistry – A European Journal*, *Chemical Communications*) renomie.

Artykuły A1 – A5 są powiązane tematycznie (patrz art. 187 ust. 3 Ustawy), zaś ich przewodnim wątkiem jest badanie wpływu ciśnienia na przemiany konformacyjne w kryształach molekularnych (prace A1 i A2), szkieletach metaloorganicznych (ang. *metal-organic frameworks*, MOF, prace A3 i A4), oraz polimerach koordynacyjnych (praca A5). W artykule A1 przedstawione są wysokociśnieniowe badania dotyczące kryształu 1,4-bis(pentyloksy)-2,5-bis(2-pirydinoetynylo)-benzenu (w skrócie C5-PPB). Dla tego układu zaobserwowano różne zachowanie (zmiana struktury krystalicznej lub przejście w stan amorficzny) w zależności od szybkości zwiększania ciśnienia. Jest to interesujący wynik związany z całą czas nie najlepiej zbadanymi efektami kinetycznymi często pojawiającymi się podczas eksperymentów wysokociśnieniowych. W pracy brakuje jednak dokładniejszych informacji na temat kontroli

dynamiki zwiększania ciśnienia. Można się jedynie domyślać, że było ono zwiększane skokowo, po czym następował odstęp na pomiary, choć nie wiadomo ile on wynosił. W takim przypadku powstaje pytanie, co oznacza wymieniona w artykule szybkość kompresji rzędu $0.1 \text{ GPa}\cdot\text{s}^{-1}$. W pracy wspomniane są również zmiany właściwości spektroskopowych C5-PPB wynikiłe z rozcierania kryształów tego związku na moździerz. Powstaje naturalne pytanie, czy zmiany te mogą wiązać się z obserwowanym w niskich ciśnieniach ($< 1 \text{ GPa}$) przejściem fazowym z fazy α do β . Innymi słowy, czy możliwe jest, by nacisk związany z rozcieraniem mógł doprowadzić do zajścia przejścia fazowego obserwowanego w eksperymentach prowadzonych z wykorzystaniem kowadeł diamentowych.

W artykule A2 przedstawione są wyniki badań nad kokryształem wykazującym znaczną ujemną ściśliwość liniową, sięgającą rekordowej wartości 30 TPa^{-1} w zakresie ciśnień od 1 atm do 0.4 GPa. Tu pojawia się pewna wątpliwość odnośnie wiarygodności tej liczby, gdyż wydaje się, że wartość ta jest obliczona na podstawie zaledwie dwóch punktów pomiarowych.

Kolejna praca (A3) ukazuje badania dotyczące wnikania molekuł medium hydrostatycznego (ang. *pressure-transmitting medium*, PTM) w strukturę poddanego kompresji szkieletu metaloorganicznego. Należy podkreślić znaczenie tych badań, gdyż często pomija się wpływ PTM na wewnętrzną strukturę kryształu. Wyniki pracy A3 pokazują, że w przypadku gdy medium hydrostatyczne składa się z niewielkich cząsteczek mogą one wnikać w pory kryształu MOF znacznie modyfikując jego elastyczność. Wyniki dalszych prac nad układami metaloorganicznymi przedstawione są w publikacji A4, w której w bardzo elegancki sposób opisana jest odwracalna wysokociśnieniowa przemiana ferroelastyczna związana z elastycznością mostkujących molekuł organicznych.

W ostatniej z przedstawionych prac (A5) opisane jest przejście fazowe zachodzące w polimerze koordynacyjnym $\text{Cd}(\text{APP})_2\text{NO}_3\cdot\text{NO}_3$ [APP = 1,4-bis(3-aminopropyl)-piperazyna], które prowadzi do zwiększenia liczby koordynacyjnej kationu Cd^{2+} z 6 do 7. Wydaje się, że najprostszym opisem tej przemiany byłoby stwierdzenie, że jest to przejście fazowe między dwoma izomerami jonowymi. W artykule przemiana ta jest określana jako reakcja chemiczna, co jest pewnym wyolbrzymieniem. Pewne wątpliwości budzi również odwoływanie się do różnej ściśliwości kationów i anionów w celu wytłumaczenia zwiększenia liczby koordynacyjnej Cd^{2+} w fazie wysokociśnieniowej. Wydaje się, że przy tak stosunkowo niewielkiej kompresji zmiany w

promieniach jonowych nie powinny być na tyle duże, by w znaczący sposób wpływać na stosunek tychże promieni.

Pomimo przedstawionych powyżej pomniejszych krytycznych uwag oceniam wysoko zawartość merytoryczną i znaczenie publikacji A1 do A5. Cykl ten stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest zrozumienie zależności między przemianami konformacyjnymi materiałów opartych o związki organiczne a ich właściwościami. Tym samym przedstawiona praca spełnia kryterium wymienione w art. 187 ust. 2 Ustawy.

Dołączone do pracy oświadczenia współautorów publikacji A1 – A5 wskazują na to, iż p. Aleksandra Półrolniczak pełniła jedną z wiodących ról w badaniach przedstawionych w tych pracach. W mojej opinii wskazuje to na jej dużą samodzielność w prowadzeniu badań naukowych, a co za tym idzie spełnienie drugiego kryterium zawartego w art. 187 ust. 1 Ustawy, które brzmi „Rozprawa doktorska prezentuje (...) umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.”

Opinia końcowa

Jednoznacznie stwierdzam, że rozprawa doktorska pt. „Conformational transformations induced by temperature and pressure in molecular crystals and coordination polymers” autorstwa p. Aleksandry Półrolniczak, spełnia wszystkie kryteria zawarte w art. 187 Ustawy. W związku z tym wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Dominik Kurzydłowski, prof. ucz.

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie